

PHOTOCATALYST BODY**Publication Number:** 10-066878 (JP 10066878 A)**Published:** March 10, 1998**Inventors:**

- NOGUCHI TOMOKO
- YOSHIKAWA MASAHIKO
- KATO NOBUKO
- NAITO TOSHIO

Applicants

- BRIDGESTONE CORP (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 08-247307 (JP 96247307)**Filed:** August 29, 1996**International Class (IPC Edition 6):**

- B01J-035/02
- B01J-035/02
- B32B-007/02
- C23C-014/06

JAPIO Class:

- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)
- 12.6 (METALS--- Surface Treatment)
- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO Keywords:

- R057 (FIBERS--- Non-woven Fabrics)
- R125 (CHEMISTRY--- Polycarbonate Resins)

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration irrespective of the kind of backing, to increase the crystallinity, orientation, etc., of a photocatalyst, and to improve photocatalytic activity by providing a substrate film such as a thin metal film and a thin metal oxide film between the backing and a photocatalyst film.

SOLUTION: In a photocatalyst body 1, a photocatalyst film 4 is formed on a backing 2 through a substrate film 3. As regards the backing 2, its material and shape are not restricted in particular, and an

organic material such as a fabric or nonwoven fabric of a plastic material such as poly(methyl methacrylate) and silicone, synthetic fibers, natural fibers, semisynthetic fibers, etc., an inorganic material such as glass, quartz, ceramics, and silica, a metallic material such as aluminum and stainless steel, and others are used. The substrate film 3 is not restricted particularly, for example, a thin metal film of Ti, Al, Co, etc., and a thin metal oxide film of SiO, SiO₂, BeO, etc., are named. A metal oxide film of TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃, SrTiO₃, etc., is used as the photocatalyst film 4.

JAPIO

© 2006 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 5783778

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-66878

(43) 公開日 平成10年(1998)3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02		3 1 1	B 0 1 J 35/02	J
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	3 1 1 Z
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	1 0 3
				L

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

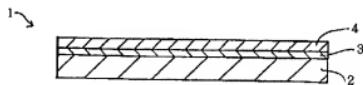
(21) 出願番号	特願平8-247307	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月29日	(72) 発明者	野口 智子 東京都小平市小川東町3-3-6-310
		(72) 発明者	吉川 雅人 東京都小平市上水本町3-16-15-102
		(72) 発明者	加藤 信子 東京都小平市喜平町3-2-6-108
		(72) 発明者	内藤 寿夫 神奈川県川崎市宮前区馬解969-1
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 基材2上に下地膜3を介在させて光触媒膜4を形成してなることを特徴とする光触媒体1。

【効果】 本発明の光触媒体は、基材を劣化させることなく長時間使用することができると共に、光触媒膜の光触媒活性を良好に発揮させることができ、光触媒膜が薄い場合であっても高い光触媒活性が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に下地膜を介在させて光触媒膜を形成してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項2】 基材が有機系材料からなる請求項1記載の光触媒体。

【請求項3】 下地膜が金属薄膜又は金属酸化物薄膜である請求項1又は2記載の光触媒体。

【請求項4】 下地膜が、金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって得られる金属薄膜、又は酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてアリクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物薄膜であると共に、光触媒膜が、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてアリクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜である請求項1、2又は3記載の光触媒体。

【請求項5】 基材がプラスチックフィルムからなり、該プラスチックフィルムの表面に下地膜を介在させて光触媒膜を形成してなると共に、このプラスチックフィルムの裏面に粘着加工を施してなる請求項3又は4記載の光触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に有効に用いられる光触媒体に関する。

【0002】

【從来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 $SrTiO_3$ 等の金属酸化物が光触媒として水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに広く使用されている。このような光触媒は、通常粉末状で用いられている。この粉末状の光触媒を固定化するためには、例えば粉末にバインダーとして樹脂やゴムなどを混ぜて練り、それを基材に塗って数百℃で焼結させるバインダー固定法がある。また、光触媒を基材に膜状に密着させる方法として金属アルコキシド溶液を用いてゲルレーティング膜を作成し、それを数百℃で加熱するソルゲル法で得た金属酸化物膜が光触媒に用いることも知られている。しかし、バインダー固定法もソルゲル法も、上述したように金属酸化物膜の作成時に高温で加熱するため、耐熱性の基材しか用いることができない。一方、スパッタリング法により得られる金属酸化物膜が光触媒膜として用いれば、基材の種類を選ばないで光触媒膜がコーティングされた光触媒体を得ることができるが、この場合であっても、例えば有機物質の基材を用いると、基材と光触媒膜が直接接触するために、基材自身が光触媒作用を受けて劣化したり、また、基材に例えばガラスなどのアモルファス（無定形、非晶質）な材料を用いた場合、光触媒膜が薄い程、基材の影響を受けてその結晶性や配向性が悪くなり、光触媒

膜の触媒活性が低下する可能性が生じる。

【0003】 本発明は上記事情に鑑みされたもので、担持する基材の種類を選ばず、取扱い及び耐久性に優れるのみならず、触媒効率も良好な光触媒体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、基材と光触媒膜との間に金属薄膜又は金属酸化物薄膜などの下地膜を設けることにより、基材の種類によらず、その劣化を防止することができると共に、光触媒膜の結晶性や配向性などを高めることができ、これによって光触媒活性を向上させることができることを知見すると共に、この場合、特に下地膜及び光触媒膜として、スパッタリング法により得られる薄膜を使用すれば、基材の耐熱性も問題とならず、上記目的をより効率的に達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0005】 従て、本発明（1）基材上に下地膜を介在させて光触媒膜を形成してなることを特徴とする光触媒体、（2）下地膜が金属薄膜又は金属酸化物薄膜である上記（1）の光触媒体、（3）下地膜が、金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって得られる金属薄膜、又は酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてアリクティブスパッタリング法を行うことによって得られる金属酸化物薄膜であると共に、光触媒膜が、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてアリクティブスパッタリング法を行うことによって得られる金属酸化物膜である上記（1）又は（2）の光触媒体を提供する。

【0006】 以下、本発明につき図面を参照して更に詳しく説明する。図1は、本発明の光触媒体の構成を説明する光触媒体1の断面図である。この光触媒体1は、基材2上に下地膜3を介在させて光触媒膜4を形成したものである。ここで、該基材としては、その材質や形状は特に限定されず、通常光触媒体の基材として用いられているものであればいずれのものでもよく、例えばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、シリコーン、ポリスチレン等のプラスチック材、ポリエチル系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系などの合成繊維、天然繊維、合成功維等からなる綿布又は不織布などの有機系材料やガラス、石英、セラミック、シリカ等の無機質材料及びアルミニウム、ステンレス等の金属材料などの無機系材料を使用することができるが、本発明は、基材が有機系材料（有機物質）からなる場合に、特に効果的である。

【0007】 下地膜としては、上記基材と光触媒膜との間に介在させることができ、基材を劣化させることなく、光触媒膜の触媒活性を損わないものであれば、その種類は特に限定されず、例えば Ti 、 Al 、 Co 、 C

r, Cu, Fe, Au, Ag, Pt, Pd, In, Mg, Sn, Zn等の金属薄膜やSiO, SiO₂, BeO, MgO, Al₂O₃, SnO₂, ZrO₂等の金属酸化物薄膜などを挙げることができるが、本発明の目的を達成すれば、金属薄膜の場合、これらのうちでも特にAg, Ni, Cu, Au, Ti, Al, Pt, Pd等が好適に使用され、金属酸化物薄膜の場合、光触媒活性を有さないSiO, SiO₂, Al₂O₃, SnO₂等が好適に使用される。この下地膜の厚さは特に制限されるものではないが、本発明の目的を達成するには、通常数十～数千Aの範囲にすることが好ましい。下地膜は、公知の露式めっき、無電解めっき、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、ゾルゲル法等によって上記基材上に膜形成することもできるが、後述するスパッタリング法により成膜すれば、成膜に際して基材の耐熱性が問題となるらず、基材の材質の選択の余地が広がるので好適である。

【0008】光触媒膜としては、TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃, SrTiO₃等の金属酸化物膜が用いられる。ここで、光触媒膜の厚さは特に制限されるものではなく、光触媒体の用途等により種々選定することできるが、本発明の場合、上記下地膜の存在によって光触媒膜の触媒活性を良好に發揮するものであるので、数百～数千Aの比較的薄い光触媒膜の場合、特に触媒活性の向上という点において効果的である。なお、下地膜と光触媒膜との膜厚比は、特に制限されるものではないが、通常下地膜/光触媒膜=0.1～1.0程度とする好適である。光触媒膜も上記下地膜と同様に、公知のバインダー固定法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、ゾルゲル法等の方法によって成膜することができるが、スパッタリング法が好適に採用される。

【0009】以下、本発明の下地膜及び光触媒膜を成膜する方法として好適に採用されるスパッタリング法について述べる。

【0010】金属薄膜からなる下地膜を形成するスパッタリング法は、真空又は不活性ガス中で金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うものであるが、ここで用いる金属ターゲットとしては、上述した金属薄膜の中で所望する金属薄膜を形成する金属である。

【0011】また、金属酸化物からなる下地膜を形成する（リアクティブ）スパッタリング法は、酸素分子を含むガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いて、これらを酸化せながらスパッタリングを行うものであるが、ここで用いる金属ターゲットとしては、上述した金属酸化物薄膜の中で所望する金属酸化物MeO_x（MeはSi, Al, Mg, Be, Zr等の金属を示し、xは金属の種類によって異なるが、0～1.0、好ましくは0～5の範囲の正数であり、xは必ずしも金属の価数に相当していないともよい）に対応したSi, Al, Mg, Be, Zr等の金属である。

【0012】また、光触媒膜の場合、金属ターゲットとしては、所望する金属酸化物MeO_x（MeはFe, W, SrTi, Ti, Zn等の金属を示し、xは金属の種類によって異なるが、0～1.0、好ましくは0～5の範囲の正数であり、xは必ずしも金属の価数に相当していないともよい）に対応した金属であり、特に光触媒として優れたTiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃, SrTiO₃等に対応した金属であり、このような金属ターゲットを酸素分子を含むガスを含有する不活性ガス中で酸化せながらスパッタリングを行って、光触媒作用を有する金属酸化物膜からなる光触媒膜を形成する。

【0013】ここで、スパッタリング用の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等が用いられ、特に工業的に安価なアルゴンが好ましい。また、リアクティブスパッタリング法の場合、酸素分子を有するガス（酸化性ガス）を含有する不活性ガスの存在下で上記金属ターゲットより金属をスパッタさせ、所望の基材（下地膜の場合）又は下地膜（光触媒膜の場合）上にこのスパッタされた金属の酸化物膜を形成するものであるが、上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、空気、水等が挙げられ、通常は酸素が用いられる。なお、上記不活性ガスと酸化性ガスとの流量比（容積比）は適宜選定されるが、不活性ガス：酸化性ガス=100:0, 1～100:100の範囲にすることが好ましい。

【0014】本発明において、スパッタリング装置、リアクティブスパッタリング装置、スパッタリング圧力等のスパッタリング条件などは特に制限されず、公知の装置、条件を採用することができる。例えば、DCマグネトロクシスパッタリング、対向スパッタリングなどの装置を用いることができ、またスパッタリング時の圧力は高真空中の大気圧下とすることができますが、通常1mTorr～1Torrの真空中で行われる。

【0015】なお、本発明の光触媒体は、基材としてプラスチックフィルムを使用し、その表面上に上記下地膜を成膜し、さらにその上に上記光触媒膜を形成した後に、プラスチックフィルムの裏面に接着加工を施したものとすることができる。このような光触媒によれば、例えば蛍光灯の反射板の表面に貼着することによって、既存の蛍光灯にても貼り替え可能に使用することができる。この場合、プラスチックフィルムとしては、特に制限されないが、上記のような使用方法を考慮すれば、通常ポリプロピレン、ポリステレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等のプラスチックを厚さ数十～数百μm程度のフィルム状に成形したものが好適に使用される。また、粘着加工としては、例えば室内用品のような種々の対象物に上記プラスチックフィルムを貼り付けることができる限りその手段は特に制限されるものではない。

【0016】本発明の光触媒体は、公知の光触媒体と同様にして使用することができ、例えばこの光触媒体の表

面に光を照射することによって表面に形成された光触媒膜が励起し、殺菌、脱臭等の作用を發揮するもので、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに用いることができるものである。この際、基材と光触媒との間に下地膜が介在していることにより、基材が例えば有機系材料からなる場合であっても基材が劣化することもなく長時間使用することができ、また、例えば基材がアモルファスな材料からなる場合であっても光触媒膜の光触媒活性を良好に発揮させることができる。

【0017】

【発明の効果】本発明の光触媒体は、基材を劣化させることなく長時間使用することが可能であると共に、光触媒膜の光触媒活性を良好に発揮させることができ、光触媒膜が薄い場合であっても高い光触媒活性が得られる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】【実施例1、比較例1】 4×5 (cm²)

のポリエチル不織布を基材として使用し、この基材に

対し、対向スパッタリング法（ターゲット Ti）で、不活性ガスとしてアルゴンガス5ml／分をスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1、2kWで基材表面全体に5分成膜を行って、基材上に3000AのTi薄膜からなる下地膜を形成した後、対向スパッタリング法（ターゲット Ti）で、酸化用ガスとして酸素5ml／分をアルゴンガス5ml／分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1、2kWで基材表面に形成された下地膜表面全体に60分成膜を行って、3000AのTiO₂薄膜からなる光触媒膜を形成して実施例1の光触媒体を得た。一方、実施例1において、下地膜を介在させない以外は実施例1と同様にして基材表面全体に光触媒膜を形成して比較例1の光触媒体を得た。

【0020】これらの光触媒体について、サンシャインウェザーメーターに500時間暴露する前後の光触媒体の破壊強度を測定し、その破壊強度の変化を調べた。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

500時間暴露前後の破壊強度変化	
実施例1（下地膜あり）	変化なし
比較例1（下地膜なし）	変化あり

表1によれば、本発明の光触媒体は光暴露による基材の劣化を防止することが認められる。

【0022】【実施例2、比較例2】実施例1において、基材として 4×5 (cm²) のバイレックスガラスを使用した以外は実施例1と同様にして実施例2の光触媒体を得た。一方、比較例1において、基材として 4×5 (cm²) のバイレックスガラスを使用した以外は比較例1と同様にして比較例2の光触媒体を得た。

【0023】これらの光触媒体を22mlのアマランス（赤色顔料）溶液（3mg／リットル）中に浸し、250W超高圧水銀灯（300nm以下をカット）を照射して、その温度変化を紫外一可視分光光度計で測定し、アマランスの分解率を求めた。結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

UV照射60分後のアマランス分解率	
実施例2（下地膜あり）	97.1%
比較例2（下地膜なし）	89.8%

表2によれば、本発明の光触媒体は光触媒活性を良好に発揮することが認められる。

【0025】【実施例3、比較例3】 4×5 (cm²) のポリエチルフィルムを基材として使用し、この基材に対し、対向スパッタリング法（ターゲット Al）で、不活性ガスとしてアルゴンガス5ml／分をスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1、0kWで基材表面全体に1分成膜を行って、基材上に500AのAl薄膜からなる下地膜を形成した後、対向スパッタリング法（ターゲット Ti）で、酸化用ガスとして酸素5ml／分をアルゴンガス5ml／分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1、2kWで基材表面全体に5分成膜を行って、基材上に3000AのTi薄膜からなる下地膜を形成した後、対向スパッタリング法（ターゲット Ti）で、酸化用ガスとして酸素5ml／分をアルゴンガス5ml／分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1、2kWで基材表面に形成された下地膜表面全体に60分成膜を行って、3000AのTiO₂薄膜からなる光触媒膜を形成して実施例3の光触媒体を得た。一方、実施例3において、下地膜を介在させない以外は実施例3と同様にして基材表面全体に光触媒膜を形成して比較例3の光触媒体を得た。

【0026】これらの光触媒体を22mlのアマランス溶液（3mg／リットル）中に浸し、250W超高圧水銀灯（300nm以下をカット）を照射して、その濃度変化を紫外一可視分光光度計で測定し、アマランスの分解率を求めた。なお、基材のみについても同様の測定を

40 形成された下地膜表面全体に60分成膜を行って、3000AのTiO₂薄膜からなる光触媒膜を形成して実施例3の光触媒体を得た。一方、実施例3において、下地膜を介在させない以外は実施例3と同様にして基材表面全体に光触媒膜を形成して比較例3の光触媒体を得た。

【0026】これらの光触媒体を22mlのアマランス溶液（3mg／リットル）中に浸し、250W超高圧水銀灯（300nm以下をカット）を照射して、その濃度変化を紫外一可視分光光度計で測定し、アマランスの分解率を求めた。なお、基材のみについても同様の測定を

行った。結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

UV照射60分後のアマランス分解率	
実施例3（下地膜あり）	8.8. 2%
比較例3（下地膜なし）	7.5. 1%
基材のみ	0 %

表3によれば、本発明の光触媒は光触媒活性を良好に発揮することが認められる。

【0028】（実施例4、比較例4） 4×5 (cm^2) のポリエチルフィルムを基材として使用し、この基材に対し、対向スパッタリング法（ターゲット SnO_2 ）で、不活性ガスとしてアルゴンガス $5 \text{ m l}/\text{分}$ をスパッタ装置内に流し、ガス圧 5 mTorr 、ターゲット投入パワー 1.2 kW で基材表面全体に5分成膜を行って、基材上に 3000 \AA の SnO_2 薄膜からなる下地膜を形成した後、対向スパッタリング法（ターゲット Ti ）で、酸化用ガスとして酸素 $5 \text{ m l}/\text{分}$ をアルゴンガス $5 \text{ m l}/\text{分}$ とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧 5 mTorr 、ターゲット投入パワー 1.2 kW で基材

表面に形成された下地膜表面全体に60分成膜を行って、 3000 \AA の TiO_2 薄膜からなる光触媒膜を形成して実施例4の光触媒を得た。一方、実施例4において、下地膜を介在させない以外は実施例4と同様にして基材表面全体に光触媒膜を形成して比較例4の光触媒を得た。

【0029】これらの光触媒について、サンシャインウェザーメータに500時間曝露する前後の光触媒の破壊強度を測定し、その破壊強度の変化を調べた。結果を表4に示す。

【0030】
【表4】

500時間曝露前後の破壊強度変化	
実施例4（下地膜あり）	変化なし
比較例4（下地膜なし）	変化あり

表4によれば、本発明の光触媒は光曝露による基材の劣化を防止することが認められる。

【0031】（実施例5、比較例5）実施例4において、基材として 4×5 (cm^2) のバイレックスガラスを使用した以外は実施例4と同様にして実施例4の光触媒を得た。一方、比較例4において、基材として 4×5 (cm^2) のバイレックスガラスを使用した以外は比較例4と同様にして比較例5の光触媒を得た。

【0032】これらの光触媒を 2.2 m l のアマランス溶液 ($3 \text{ mg}/\text{リットル}$) 中に浸し、 250 W 超高圧水銀灯 (300 nm 以下をカット) を照射して、その濃度変化を紫外一可視分光光度計で測定し、アマランスの分解率を求めた。結果を表5に示す。

【0033】
【表5】

UV照射60分後のアマランス分解率	
実施例5（下地膜あり）	9.6. 3%
比較例5（下地膜なし）	8.9. 8%

表5によれば、本発明の光触媒は光触媒活性を良好に発揮することが認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の構成を説明する断面図である。

【符号の説明】

【図1】

